



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 65/00, 45/00, 101/00, C08J 5/18, C09D 201/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/52980</p> <p>(43) 国際公開日 1999年10月21日(21.10.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01901</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月9日(09.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/114134 1998年4月9日(09.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 会田昭二郎(KAITA, Shojiro)(JP/JP) 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1 特殊法人理化学研究所 有機金属化学研究所内 Saitama, (JP) 伊賀隆志(IGA, Takashi)(JP/JP) 脇坂康寿(WAKIZAKA, Yasuhiro)(JP/JP) 角替靖男(TSUNOGAE, Yasuo)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ401号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ALICYCLIC RESIN COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 脂環式構造含有樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract An alicyclic resin composition comprising an alicyclic resin containing 3 to 50 mol % polar groups based on all repeating units and a flexible polymer; a varnish containing the resin composition; a sealant comprising the resin composition; and an insulating film comprising the resin composition.</p>		

(57)要約

極性基を全繰り返し単位当たり 3 ～ 5 0 モル%の割合で有する脂環式構造含有樹脂と軟質重合体とを含有する脂環式構造含有樹脂組成物、該樹脂組成物を含有するワニス、該樹脂組成物からなるシート、及び該樹脂組成物からなる絶縁膜。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 脂環式構造含有樹脂組成物

5      技術分野

本発明は、脂環式構造含有樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性、接着性、成形性などに優れるとともに、耐ソルベントクラック性並びにプレッシャークッカー試験及びヒートサイクル試験における耐クラック性が顕著に改善され、電子部品の絶縁材料として好適な脂環式構造含有樹脂組成物に  
10      関する。

背景技術

エレクトロニクス実装技術分野において、種々の樹脂材料が、接着材、絶縁膜、封止材などの絶縁材料として使用されている。このような樹脂材料は、ワニスやシートなどの形態で使用されることが多い。すなわち、これらの樹脂材料は、薄膜または厚膜を用いた電子部品において、膜形成材料として使用されることが多い。電子部品の樹脂封止では、射出成形法が採用されることがある。  
15

電子部品の絶縁材料として使用される樹脂材料には、耐熱性や誘電特性などに優れていることに加えて、種々の特性を有することが求められている。  
20

第一に、樹脂材料には、他材との接着性に優れていることが要求される。基板上にワニスを塗布し乾燥した塗膜、基板上または基板間に積層したシート、樹脂封止部などには、基板や半導体部品などとの接着性に優れ、かつ高度の信頼性を有することが求められてい  
25

る。基板としては、シリコンウエハ基板、セラミック基板、ガラスエポキシ基板、フィルム基板などがあり、さらには、基板上に銅メッキなどのメッキ層や金属配線が形成されたものがあるため、樹脂材料には、これらの各種基板のみならず、メッキ層や金属配線（回路基板）などとの接着性にも優れていることが求められる。

第二に、電子部品には、故障率の低減や寿命の長期化のため、激しいストレスを加えたプレッシャークッカー試験（PCT）、ヒートサイクル試験（TCT）などの信頼性試験に十分に耐えることが求められており、そのため、これらの信頼性試験において、樹脂材料からなる薄膜や厚膜、樹脂封止部などにクラックが発生しないことが求められる。樹脂膜などにクラックが発生すると、電子部品の絶縁性能が低下する。また、クラックからの水分や湿気の侵入により、電子部品が破壊される。さらに、クラックの発生により、樹脂膜や樹脂封止部などと、半導体部品や基板などの他材との接着性が損なわれる。

第三に、樹脂材料には、耐溶剤クラック性に優れていることが求められる。樹脂材料からなる薄膜や厚膜、樹脂封止部などが有機溶媒と接触することによりクラックが発生すると、絶縁性能が損なわれることに加えて、膜形成技術を利用して多層基板を作成することが難しくなる。例えば、下層の樹脂膜にワニスが接触した場合、ワニスの有機溶剤成分によって該樹脂膜にクラックが発生すると、接着性、絶縁性などが損なわれるため、ワニスを用いて配線基板と樹脂絶縁層を交互に形成するなどの多層化が困難になる。

従来より、この技術分野で使用されてきた熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂は、一般にリペア性がなく、しかも耐熱性、接着性、耐湿性などのいずれかの特性が不十分であるなどの問題があった。熱

可塑性樹脂は、耐熱性や接着性が不十分なものが多く、高温・高湿条件下での信頼性試験を満足させることが難しい。

これに対して、熱可塑性ノルボルネン系樹脂などの脂環式構造含有樹脂は、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）、成形性などに優れた樹脂材料であるため、従来より、光学分野や医薬・化学分野などの広範な分野で成形材料として使用されている。この脂環式構造含有樹脂を電子部品の絶縁材料に適用することができるならば、これらの諸特性を充分に発揮することが期待される。

ところが、脂環式構造含有樹脂は、例えば、半導体チップの配線基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接着、層間絶縁などにおいて、接着材、絶縁膜、封止材などの電子部品の絶縁材料として使用すると、耐溶剤クラック性に劣り、しかもPCT及びTCTにおける信頼性も不十分であり、さらには、基板やメッキ層などの他材との接着性も不十分であるという問題があった。

従来、特開平5-148347号公報には、ノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加型共重合体にアミノ基含有エチレン性不飽和化合物をグラフト反応させたグラフト変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂が提案されている。このグラフト変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、極性基（アミノ基）が導入されているため、他材との接着性が改善されているものの、電子部品の絶縁材料として使用した場合、PCT及びTCTでの長期信頼性や耐溶剤クラック性が充分ではなかった。

一方、従来より、脂環式構造含有樹脂の耐衝撃性などの機械的特性を改善するために、ゴムなどの軟質重合体を配合する技術が提案されている。例えば、(1) 特許第2653707号公報には、テト

ラシクロドデセンとエチレンとの付加型共重合体を無水マレイン酸で変性した無水マレイン酸変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂に、ナイロンやエチレンプロピレンゴム（EPR）を配合した樹脂組成物が提案されている。この文献に具体的に示されている無水マレイン酸変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、無水マレイン酸による変性率が共重合体の全繰り返し単位当たり0.6モル％程度までと低いものである。この樹脂組成物は、射出成形により成形品とされている。

また、(2) 特開平3-72558号公報には、エステル基を有するノルボルネン系モノマーの開環重合体を水素添加してなる熱可塑性ノルボルネン系樹脂に、スチレン-ブタジエン共重合ゴムなどのスチレン系ゴムを配合した樹脂組成物が開示されている。この熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、重合体の全繰り返し単位にエステル基を有している。

これらの文献(1)及び(2)に開示されている樹脂組成物は、いずれも熱可塑性ノルボルネン系樹脂にゴムなどの軟質重合体を配合することにより、耐衝撃性などの機械的性質が改善されたものであって、射出成形などにより各種成形品に成形するのに適している。これらの成形品は、耐衝撃性が良好なため、外力が加わった場合に、破壊され難い特徴を有している。

しかしながら、これら従来の脂環式構造含有樹脂組成物は、電子部品の絶縁材料としては必ずしも適したものではなかった。具体的に、前記(1)の樹脂組成物は、極性基（無水マレイン酸基）の導入率が低いため、耐湿性や低吸水性には優れるものの、耐溶剤性、クラック性、及びTCFにおける耐クラック性が不充分である。前記(2)の樹脂組成物は、極性基（エステル基）の含有率が高すぎる

ため、吸水率が大きく、しかもPCTにおける耐クラック性、及び耐ソルベントクラック性が不十分である。

以上のように、脂環式構造含有樹脂は、耐熱性や誘電特性などの優れた諸特性を有しているにもかかわらず、電子部品の絶縁材料の  
5 用途には必ずしも適していなかった。

### 発明の開示

本発明の目的は、耐熱性、誘電特性、接着性（密着性）などに優れるとともに、耐ソルベントクラック性、並びにプレッシャークッ  
10 カー試験及びヒートサイクル試験などの信頼性試験での耐クラック性に優れ、電子部品の絶縁材料として好適な樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、極性基を特定の割合で有する脂環式構造含有樹脂に軟質  
15 重合体を配合した脂環式構造含有樹脂組成物に想到した。

本発明の脂環式構造含有樹脂組成物を膜形成材料などとして使用して得た電子部品は、PCTやTCTなどの信頼性試験を十分に満足させることができ、樹脂膜（塗膜やシートからなる絶縁膜）にクラックが発生することがない。この脂環式構造含有樹脂膜は、耐ソ  
20 ルベントクラック性に優れている。本発明の樹脂組成物は、基板やメッキ層、金属配線などに対する接着性にも優れている。

したがって、本発明の脂環式構造含有樹脂組成物は、電子部品の絶縁材料として好適な樹脂材料である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

25 かくして、本発明によれば、極性基を全繰り返し単位当たり3～50モル%の割合で有する脂環式構造含有樹脂（A）と軟質重合体

(B) とを含有する脂環式構造含有樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、前記脂環式構造含有樹脂組成物を有機溶媒中に溶解または分散させてなるワニスを提供される。

さらに、本発明によれば、前記脂環式構造含有樹脂組成物からなるシートが提供される。

さらにまた、本発明によれば、前記脂環式構造含有樹脂組成物からなる絶縁膜が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 10 1. 脂環式構造含有樹脂

本発明で使用する脂環式構造含有樹脂は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有し、かつ極性基を全繰り返し単位当たり3～50モル%の割合で有する重合体である。脂環式構造含有樹脂は、機械的強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。

該脂環式構造としては、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造が好ましく、中でもシクロアルカン構造が最も好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個である。上記の脂環式構造を繰り返し単位中に含有することにより、樹脂の機械的強度、耐熱性、成形性などの諸特性が高度にバランスされる。

本発明で使用する脂環式構造含有樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好まし

くは70重量%以上である。脂環式構造含有樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式構造含有樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位については、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

脂環式構造含有樹脂の具体例としては、(1) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂、(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、及び(4) ビニル脂環式炭化水素系重合体を挙げることができる。これらの中でも、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が好ましい。

熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、(i) ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体またはその水素添加物、(ii) ノルボルネン系モノマーの付加（共）重合体またはその水素添加物、及び(iii) ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体またはその水素添加物が挙げられる。これらの中で、ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体は、主鎖に炭素－炭素二重結合を有するため、耐熱性や誘電特性などの諸特性を改善する上で、水素添加することが好ましい。ノルボルネン系モノマーの付加（共）重合体は、主鎖には炭素－炭素二重結合は存在しないけれども、置換基や環構造中などに不飽和結合がある場合、所望により水素添加することができる。

本発明で使用する極性基を有する脂環式構造含有樹脂は、前記の如き脂環式構造含有樹脂に極性基を導入したものである。極性基の導入方法としては、(1) 極性基を持たない、あるいは極性基の割合が小さい脂環式構造含有樹脂に、変性反応により極性基を導入する方法、及び(2) 極性基を持たないモノマーと極性基を持つモノマー

とを共重合させる方法が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。これらの中でも、脂環式構造含有樹脂に、極性基含有不飽和化合物をグラフト反応させる方法のように、変性反応を利用して所望の極性基を所定割合で導入する方法が好ましい。

- 5 極性基の種類としては、特に限定されず、基板やメッキ層などとの接着性を高めることができる各種極性基が挙げられる。より具体的には、例えば、ヘテロ原子、またはヘテロ原子を有する原子団などが挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。これらの中
- 10 らの中でも、接着性の観点からは、酸素原子及び窒素原子が好ましい。極性基の具体例としては、例えば、カルボキシル基、カルボニルオキシカルボニル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、オキシ基、エステル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基などが挙げられる。これらの中でも、接着性の改善効果に
- 15 優れ、また、硬化剤と容易に硬化反応して架橋密度を向上させることができることから、カルボキシル基、カルボニルオキシカルボニル基、及びエポキシ基が好ましい。

以下、脂環式構造含有樹脂、極性基の導入方法、及び極性基を有する脂環式構造含有樹脂について、さらに詳しく説明する。

20

#### (1) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂

熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに開示されている方法によって、ノルボルネン系モノマー、またはノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なモノマーとを重

25 合し、重合後、必要に応じて水素添加した各種ノルボルネン系重合

体が用いられる。

具体的に、本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体、ノルボルネン系モノマーの付加（共）重合体、ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体、及びこれらの水素添加物が挙げられる。5  
これらの中でも、耐熱性や誘電特性を高度にバランスさせる上で、ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体の水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加（共）重合体、並びにノルボルネン系モノマーとこれと共重合体可能なビニル系化合物との付加共重合体が好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物が特に好ましい。10

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-ブチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-オクチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、トリシクロ〔4. 3. 1<sup>2.5</sup>. 0<sup>1.6</sup>〕デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4. 3. 1<sup>2.5</sup>. 0<sup>1.6</sup>〕ウンデカ-3, 8-25

- ジエン、トリシクロ [4. 3. 1<sup>2.5</sup>. 0<sup>1.6</sup>] ウンデカ-3-エン、  
 5-シクロペンチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-シクロヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-シクロヘキセニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5 5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラ  
 シクロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン (慣用  
 名: テトラシクロドデセン)、8-メチルテトラシクロ [4. 4.  
 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシク  
 ロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン、8-メチ  
 10 リデンテトラシクロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3  
 -エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>.  
 0] -ドデカ-3-エン、8-ビニルテトラシクロ [4. 4. 1<sup>2</sup>.  
 5. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシ  
 クロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン、8-シ  
 15 クロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ド  
 デカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 1  
 2.5. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-  
 テトラシクロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン、  
 8-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 1<sup>2.5</sup>.  
 20 1<sup>7.10</sup>. 0] -ドデカ-3-エン; テトラシクロ [7. 4. 1<sup>10.1</sup>  
 3. 0<sup>1.9</sup>. 0<sup>2.7</sup>] トリデカ-2, 4, 6, 11-テトラエン (慣  
 用名: 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオ  
 レン)、テトラシクロ [8. 4. 1<sup>11.14</sup>. 0<sup>1</sup>. 1<sup>0</sup>. 0<sup>3.8</sup>]  
 テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (慣用名: 1, 4-メ  
 25 タノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセ  
 ン)、ペンタシクロ [6. 5. 1<sup>1.8</sup>. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>. 0<sup>9.13</sup>] ペ

ンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ [7. 4. 1<sup>3</sup>. 6. 1<sup>1</sup>  
0.13. 0<sup>1</sup>. 9. 0<sup>2</sup>. 7] ペンタデカ-4, 11-ジエン、シクロ  
ペンタジエンの4量体以上の付加物、5-フェニルビシクロ [2.  
2. 1] ヘプター-2-エン、テトラシクロ [6. 5. 1<sup>2</sup>. 5. 0<sup>1</sup>. 6.  
5 0<sup>8</sup>. 13] トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン (慣用名: 1,  
4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テ  
トラシクロ [6. 6. 1<sup>2</sup>. 5. 0<sup>1</sup>. 6. 0<sup>8</sup>. 13] テトラデカ-3, 8,  
10, 12-テトラエン (慣用名: 1, 4-メタノー-1, 4, 4a,  
5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン) などの極性基を持  
10 たないノルボルネン系モノマーが挙げられる。

ノルボルネン系モノマーとしては、極性基を持つものであっても  
よい。極性基を持つノルボルネン系モノマーを共重合成分 (コモノ  
マー) として使用することにより、変性反応によらずに、所定量の  
極性基が導入された熱可塑性ノルボルネン系樹脂を得ることができ  
15 る。

極性基を有するノルボルネン系モノマーの具体例としては、例え  
ば、5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2  
-エン、5-シアノー-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、  
5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘ  
20 プター-2-エン; 5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプター-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2.  
1] ヘプター-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシ  
クロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-メチル-5-エトキシ  
カルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、ビシクロ  
25 [2. 2. 1] ヘプター-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エニル-2-メチルオクタネ

イト、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5, 6-ジカル  
ボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘ  
プト-2-エン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビスクロ〔2.  
2. 1〕ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピルビスク  
5 ロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシービス  
クロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン; 5-シアノビスクロ〔2.  
2. 1〕ヘプト-2-エン、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-  
エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、8-メトキシカルボニル-テ  
トラシクロ〔4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0〕-ドデカ-3-エン、  
10 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 1<sup>2</sup>.  
5. 1<sup>7.10</sup>. 0〕-ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテト  
ラシクロ〔4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0〕-ドデカ-3-エン、8  
-カルボキシテトラシクロ〔4. 4. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0〕-ドデ  
カ-3-エンなどが挙げられる。

15 これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは  
2種以上を組み合わせる用いることができる。ノルボルネン系重合  
体中のノルボルネン系モノマー単位の結合量は、使用目的に応じて  
適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以  
上、より好ましくは70重量%以上であり、それによって、機械強  
20 度、耐熱性が高度にバランスされる。

共重合可能なビニル系化合物としては、例えば、エチレン、プロ  
ピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-  
1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテ  
ン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,  
25 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、  
4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オク

テン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン類；などが挙げられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なビニル系化合物との重合方法並びに水素添加方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体は、少なくとも一種のノルボルネン系モノマーを、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、あるいはチタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中または無溶媒で、通常、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で開環（共）重合させることにより得ることができる。触媒系に、分子状酸素、アルコール、

エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

- 5     ノルボルネン系モノマーの付加（共）重合体、あるいはノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で（共）重合させる方法により得ることができる。
- 10

- 水素添加ノルボルネン系重合体は、常法に従って、開環（共）重合体などの炭素－炭素不飽和結合を有するノルボルネン系重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加触媒としては、例えば、パラジウムやニッケル化合物などをアルミナやシリカなどの担体に担持させた不均一触媒を例示することができる。水素添加率は、通常50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上であり、それによつて、耐熱性などに優れた水素添加物を得ることができる。
- 15

## （2）単環の環状オレフィン系重合体

- 20     単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

## （3）環状共役ジエン系重合体

- 25     環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシク

ロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1, 2-または1, 4-付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

#### (4) ビニル脂環式炭化水素系重合体

- 5     ビニル系環状炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンなどのビニル系環状炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報や特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン
- 10    などのビニル芳香族系単量体の重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

- 極性基を有する脂環式構造含有樹脂としては、極性基を持つモノマーと極性基を持たないモノマーとの共重合体を用いてもよいが、
- 15    変性反応により極性基を導入した脂環式構造含有樹脂の方が好ましい。その理由は、変性反応によれば、後述する硬化剤との反応性が高い極性基を所望の変性率で容易に樹脂中に導入することができるからである。特に熱によりイオンを生成して、イオン架橋を行う硬化剤を用いる場合には、該硬化剤と容易に反応して架橋密度を向上
- 20    させることができる極性基を、変性反応により、樹脂中に高変性率で導入することができる。極性基の具体例は、前述のとおりである。

- 変性反応による極性基の導入方法としては、格別な制限はなく、常法により、例えば、塩素化、クロロスルホン化、エポキシ化剤を用いた不飽和結合のエポキシ化、極性基含有不飽和化合物のグラフト
- 25    化などの変性反応を挙げることができる。これらの中でも、極性基含有不飽和化合物をグラフト反応させる方法が好ましい。

極性基含有不飽和化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル、エンドシス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンドシス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ化合物；アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エンドシス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸化合物；無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などの不飽和無水カルボン酸化合物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどの不飽和エステル化合物；アリルアルコール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-アリロキシ-1, 2-プロパンジオール、2-アリルシフェノール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどの不飽和アルコール化合物；クロロジメチルビニルシラン、トリメチルシリルアセチレン、5-トリメチルシリル-1, 3-シクロペンタジエン、3-トリメチルシリルアリルアルコール、トリメチルシリルメタクリレート、1-トリメチルシリロキシ-1, 3-ブタジエン、1-トリメチルシリロキシ-シクロペンテン、2-トリメチルシリロキシエチルメ

タクリレート、2-トリメチルシリロキシフラン、2-トリメチルシリロキシプロペン、アリロキシ-*t*-ブチルジメチルシラン、アリロキシトリメチルシランなどの不飽和シラン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、不飽和エポキシ化合物や不飽和無水カルボン酸化合物が、変性率を高める上で、また、硬化剤との反応性において、特に好適である。

脂環式構造含有樹脂に極性基含有不飽和化合物を効率よくグラフト共重合させるためには、通常、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。ラジカル開始剤としては、例えば、有機  
10 ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好ましく使用される。

このようなラジカル開始剤の具体的な例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-*tert*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3、1, 4-ビス  
15 （*t*-*tert*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*t*-*tert*-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、*t*-*tert*-ブチルペルベンゾエート、*t*-*tert*-ブチルペ  
20 ルフェニルアセテート、*t*-*tert*-ブチルペルイソブチレート、*t*-*tert*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*t*-*tert*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、及び*t*-*tert*-ブチルペルジエチルアセテートを挙げることができる。さらに、ラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソ  
25 ブチレートを挙げることができる。

ラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ  
て用いることができる。ラジカル開始剤の使用割合は、未変性  
の脂環式構造含有樹脂100重量部に対して、通常、0.001～  
30重量部、好ましくは0.01～20重量部である。グラフト変  
5 性反応は、特に限定はなく、常法に従って行うことができる。反応  
温度は、通常、0～400℃、好ましくは60～350℃で、反応  
時間は、通常、1分間～24時間、好ましくは30分間～10時間  
である。

ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する脂環式構造含有樹  
10 脂は、不飽和エポキシ化合物、不飽和無水カルボン酸化合物、また  
は不飽和エステル化合物をグラフト変性させた後に、(a) 活性水  
素含有化合物を反応させる方法、(b) 活性水素含有化合物のアル  
カリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反応させ、次いで、加水分  
解させる方法などによっても得ることができる。

15 極性基を有する脂環式構造含有樹脂中の極性基の割合は、重合体  
の全繰返し単位当たり3～50モル%の割合であり、好ましくは  
5～50モル%、より好ましくは15～45モル%である。

軟質重合体として、変性反応により極性基を導入したものを使用  
する場合には、極性基を有する脂環式構造含有樹脂中の極性基の割  
20 合が比較的低くても、耐溶溶剤クラック性、並びにPCT及び  
TCTにおける耐クラック性が良好な樹脂組成物を得ることができ  
る。しかし、極性基の割合は、一般に、前記範囲内で比較的高い方  
が絶縁材料としての諸特性を発揮する上で好ましい。脂環式構造含  
有樹脂中の極性基の割合が小さすぎると、回路基板等への接着性が  
25 不十分となり、耐溶溶剤クラック性及びTCTにおける耐クラ  
ック性も不十分となりやすく、さらには、軟質重合体（特に極性基

で変性した軟質重合体)との相溶性が低下する。脂環式構造含有樹脂中の極性基の割合が大きすぎると、耐湿性や耐吸水性が低下し、PCTにおける耐クラック性及び耐ソルベントクラック性も不十分となりやすい。

- 5 極性基の割合は、極性基を持つモノマーを共重合させる場合は、その共重合割合を制御することにより、所望の範囲に調整することができる。変性反応の場合には、極性基含有不飽和化合物などによる変性反応時の変性率により、極性基の導入割合を制御することができる。グラフト変性率は、下式(1)で表される。

10 
$$\text{グラフト変性率(モル\%)} = (X/Y) \times 100 \quad (1)$$

X: グラフトした不飽和化合物による重合体中の極性基の全モル数

Y: 重合体の総モノマー単位数

- Xは、グラフトモノマー変性残基全モル数であり、 $^1\text{H-NMR}$   
15 により測定することができる。Yは、重合体の重量平均分子量(Mw)/モノマーの分子量に等しい。共重合の場合には、モノマーの分子量は、モノマーの平均分子量とする。

- 本発明で使用される極性基を有する脂環式構造含有樹脂の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリスチレン  
20 換算の数平均分子量で、通常1,000~1,000,000、好ましくは2,000~800,000、より好ましくは5,000~500,000、特に好ましくは8,000~400,000である。なお、樹脂がシクロヘキサンに溶解しない場合には、トルエン、  
25 テトラヒドロフラン、クロロホルムなどから樹脂が溶解する溶媒を任意に選択して、分子量測定を行えばよい。極性基を有する脂

環式構造含有樹脂の数平均分子量が過度に小さいと、長期信頼性に劣り好ましくない。極性基を有する脂環式構造含有樹脂の数平均分子量が過度に大きいと、微細な凹凸を有する回路基板や半導体チップなどに対する接着性が低下する。数平均分子量が前記範囲内にあることによって、耐溶溶剤クラック性、並びにPCT及びTCTにおける耐クラック性に優れ、好適である。

本発明で使用される極性基を有する脂環式構造含有樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、電子部品の使用環境からみて、 $50^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。樹脂のガラス転移温度は、好ましくは $50\sim400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim300^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $120\sim250^\circ\text{C}$ である。樹脂のガラス転移温度が高いことによって、耐熱性、耐溶溶剤クラック性、並びにPCT及びTCTにおける耐クラック性に優れ、好適である。

15

## 2. 軟質重合体

本発明に用いられる軟質重合体とは、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が通常 $30^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $10^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $0^\circ\text{C}$ 以下の重合体である。このような軟質重合体は、例えば、室温で一定の応力を加えることによって容易に変形し、該応力を除去すると原形に回復するような性質、即ちゴム状弾性を有するような無定形（非晶性）ドメインを有する重合体である。 $T_g$ が複数存在する重合体や $T_g$ と融点 ( $T_m$ ) の両方を有する重合体の場合にも、最も低い $T_g$ が $30^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $10^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $0^\circ\text{C}$ 以下であれば、軟質重合体に含まれる。軟質重合体の $T_g$ の下限は、 $-130^\circ\text{C}$ 程度であり、多くの場合、 $-125^\circ\text{C}$ 程度である。

25

極性基を有する脂環式構造含有樹脂に軟質重合体を配合することにより、該樹脂に、耐ソルベントクラック性、並びにPCT及びTCTにおける耐クラック性を付与することができる。

このような軟質重合体としては、(a) エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンから主としてなるオレフィン系重合体、(b) イソブチレンから主としてなるイソブチレン系重合体、(c) ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンから主としてなるジエン系重合体、(d) ノルボルネン、シクロペンテンなどの環状オレフィンから主としてなる環状オレフィン系重合体、(e) ケイ素-酸素結合を骨格とするオルガノシロキサン系重合体、(f)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸とその誘導体から主としてなる $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸誘導体系重合体、(g) 不飽和アルコール誘導体系重合体、(h) エポキシ化合物系重合体、(i) 天然ゴムなどの天然物などを挙げることができる。これらの軟質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

前記軟質重合体の具体例としては、(a) 液状ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン、あるいは、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの $\alpha$ -オレフィンの単独重合体；エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPM)、エチレン・環状オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などの共重合体；などのオレフィン系重合体、(b) ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレン共重合ゴム、イソブチレン・スチレン共重合ゴムなどのイソブチレン系重合体、(c) ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエンの単独重合体；ブタジエン・スチレンランダム共重合体、

- イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の水素添加物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体などの共役ジエン系ランダム共重合体；ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、イソブレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体などの共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのブロック共重合体、及びこれらの水素添加物；などのジエン系重合体、
- (d) ノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどのノルボルネン系モノマーのメタセシス開環重合体、及びこれらの水素化物；シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテンなどのモノ環状オレフィンのメタセシス開環重合体、及びこれらの水素化物；などの環状オレフィン系重合体、
- (e) ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサンなどのシリコーンゴムなどのオルガノシロキサン系重合体、
- (f) ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリルモノマーの単独重合体；ブチルアクリレート・スチレン共重合体などのアクリルモノマーと他のモノマーとの共重合体；などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸誘導体系重合体、
- (g) ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニルポリマレイン酸ビニルなどの（エステル化）不飽和アルコールの単独重合体；酢酸ビニル・スチレン共重合体などの（エステル化）不飽和アルコールと他のモノマーとの共重合体；
- などの不飽和アルコール誘導体系重合体、
- (h) ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロロヒドリンゴムなどのエ

ポキシ化合物系重合体、(i)天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質などの天然物を挙げることができる。

これらの軟質重合体は、架橋構造を有するものであってもよく、また、変性により極性基を導入したものであってもよい。

- 5      上記の軟質重合体の中でも、(a)、(b)及び(c)の軟質重合体が、ゴム弾性に優れ、機械的強度、柔軟性にも優れるため好ましい。

- これらの(a)、(b)及び(c)の軟質重合体の中でも、芳香族ビニル化合物単位を有する共重合体が、耐熱性、相溶性に優れるため、より好ましい。このような共重合体としては、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体、イソブチレン・スチレン共重合体などのランダム共重合体、及びこれらの水素添加物；ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、イソプレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体などのブロック共重合体、及びこれらの水素添加物；などが挙げられる。さらに、これらの中でも、耐熱性、耐候性の点で、主鎖に二重結合を含んでいないか、少量しか含んでいない重合体が好ましい。このような重合体としては、ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素添加物、イソプレン・スチレンブロック共重合体水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体水素添加物、ブタジエン・スチレンランダム共重合体水素添加物、イソプレン・スチレンランダム共重合体水素添加物などが挙げられる。

- 25      本発明に用いられる軟質重合体は、極性基を有するものが好ましい。極性基を有する軟質重合体は、極性基を有する脂環式構造含有

樹脂との相溶性に優れ、該樹脂中にミクロ分散することによって、耐溶溶剤クラック性、並びに、PCT及びTCTにおける耐クラック性をより一層向上させることができる。極性基の種類は、特に限定はされないが、極性基を有する脂環式構造含有樹脂中にミクロ分散する際に形成されたミクロドメイン界面での接着性を向上させ得る極性基が好ましく、脂環式構造含有樹脂が有している極性基と、化学結合、水素結合などの相互作用を形成し得る極性基がより好ましい。

極性基の具体例としては、例えば、カルボキシル基、カルボニルオキシカルボニル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、オキシ基、エステル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基などが挙げられる。これらの極性基は、本発明で用いられる脂環式構造含有樹脂が有する極性基に応じて、選択することができるが、強固な相互作用を形成する極性基としては、カルボキシル基及びカルボニルオキシカルボニル基が好ましい。

軟質重合体中に極性基を導入する方法としては、極性基を有する単量体を共重合させる方法、及び変性反応により極性基を導入する方法がある。これらの中でも、変性反応により軟質重合体中に極性基を導入する方法が、所望の極性基を導入しやすい点で特に好ましい。

変性反応としては、極性基含有不飽和化合物をグラフト反応させる方法が好ましい。グラフト反応による変性としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、不飽和アルコール、不飽和エポキシ化合物、不飽和シラン化合物などをラジカル開始剤の存在下で反応させる方法が挙げられる。これらの変性反応、変性反応に使用する極性基含有不飽和化合物、及びラジカル開始剤などは、前述の

極性基を有する脂環式構造含有樹脂の製造方法におけるのと同様である。

- 変性反応により極性基を導入した軟質重合体の具体例としては、
- 5    ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素添加物、スチレン・ブ  
タジエン・スチレンブロック共重合体水素添加物、イソプレン・ス  
チレンブロック共重合体水素添加物、スチレン・イソプレン・スチ  
レンブロック共重合体水素添加物、ブタジエン・スチレンランダム  
共重合体水素添加物、イソプレン・スチレンランダム共重合体水素  
添加物などマレイン酸変性物が挙げられる。これらの中でも、マレ  
10    イン酸変性ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素化物、マレ  
イン酸変性スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素  
化物、マレイン酸変性イソプレン・スチレンブロック共重合体水素  
化物、マレイン酸変性スチレン・イソプレン・スチレンブロック共  
重合体水素化物などが特に好ましい。
- 15    この他に、シリル変性エチレン・プロピレン共重合体、シリル変  
性エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのシリル変性物；  
エポキシ変性物、不飽和アルコール変性物などの前記した極性基含  
有不飽和化合物で変性した軟質重合体を挙げることができる。変性  
の対象となる軟質重合体は、前述の芳香族ビニル化合物単位を有す  
20    る共重合体が好ましい。

極性基を有する軟質重合体中の極性基含有量は、軟質重合体の繰  
返し単位当たり、通常0.1～100モル%、好ましくは0.2  
～50モル%、より好ましくは0.3～20モル%である。

- 本発明で用いられる軟質重合体（極性基を有する軟質重合体を含  
25    む）の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、ゲル・パー  
ミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリスチレン換算の重

量平均分子量で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは10,000～200,000である。軟質重合体の重量平均分子量が上記範囲内にあると、脂環式構造含有樹脂組成物の機械強度や柔軟性に優れ、

5 好適である。

本発明における軟質重合体の配合割合は、極性基を有する脂環式構造含有樹脂100重量部に対して、通常0.1～100重量部、好ましくは0.5～50重量部、より好ましくは1～30重量部である。軟質重合体の配合割合が上記範囲内にあるとき、耐クラック

10 性、耐ソルベントクラック性に優れ、好適である。

### 3. 硬化剤

本発明の脂環式構造含有樹脂組成物には、耐クラック性、耐ソルベントクラック性、耐熱性、耐溶剤性をさらに向上させるために、

15 硬化剤を配合することが好ましい。

硬化剤の種類としては、(1)有機過酸化物などの熱や光によりラジカルを発生する硬化剤、及び(2)熱や光によりイオンを生成する硬化剤が挙げられる。これらの中でも、架橋密度が向上し、耐クラック性、耐ソルベントクラック性、耐熱性、耐溶剤性に優れる脂環式構造含有樹脂組成物が得られやすい点で、熱や光によりイオンを生成する硬化剤が好ましい。熱や光によりイオンを生成する硬化剤は、比較的低温で硬化が可能である点でも好ましい。

熱または光によりラジカルを発生する硬化剤としては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、

25 1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、

t-ブチルハイドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、  
5 オクタノイルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどの有機過酸化物が挙げられる。

熱または光によりイオンを生成する硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン；ジア  
10 ミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン；1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン-N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンな  
15 どの脂環族ポリアミン；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、  
20 メタキシシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；4, 4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,  
25 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベンなどのビスアジド；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフ

エノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの酸無水物；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸などのジカルボン酸；1, 3'-ブタンジオール、1, 4'-ブタンジール、ヒドロキノンジヒドロキシジエチルエーテル、トリシクロデカンジメタノールなどのジオール；1, 1, 1-トリメチロールプロパン等のトリオール；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などの多価フェノール；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドなどのポリアミド；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート；などが挙げられる。

これらの硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。硬化剤の配合割合は、極性基を有する脂環式構造含有樹脂100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～40重量部、より好ましくは2～30重量部である。

20

#### 4. 硬化促進剤及び硬化助剤

本発明においては、極性基を有する脂環式構造含有樹脂と軟質重合体と硬化剤とを含む樹脂組成物の硬化性をさらに高めるために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することができる。

硬化促進剤としては、例えば、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、

トリベンジルアミン、ジメチルホルムアミド、イミダゾールなどのアミン類；などが挙げられる。これらの硬化促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。硬化促進剤の配合割合は、極性基を有する脂環式構造含有樹脂100重量部に対して、通常、0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。

硬化助剤としては、特に限定されるものではなく、特開昭62-34924号公報等の開示されている公知のものでよく、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系硬化助剤；N,N-メフェニレンビスマレイミド等のマレイミド系硬化助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系硬化助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系硬化助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系硬化助剤；等が例示される。

これらの硬化助剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。硬化助剤の配合割合は、硬化剤100重量部に対して、通常、1～1000重量部、好ましくは10～500重量部である。

#### 5. その他の配合剤

その他の配合剤としては、充填剤、難燃剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、滑剤などが挙げられる。これらの配合剤は、それぞれの機能に応じて、所望の量比で使用することができる。

本発明の樹脂組成物に充填剤を配合すると、機械強度（強靱性）

の向上と、線膨張係数の低減による更なる接着強度の向上を図ることができる。充填剤としては、無機または有機の充填剤を挙げることができる。

- 無機充填剤としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質ないし微粉化カルシウム、特殊カルシウム系フィラー）、クレー（ケイ酸アルミニウム；霞石閃長石微粉末、焼成クレー、シラン改質クレー）タルク、シリカ、アルミナ、ドロマイト、ケイ藻土、ケイ砂、軽石粉、軽石バルーン、スレート粉、雲母粉、アスベスト、アルミナコロイド（アルミナゾル）、
- 5 アルミナ・ホワイト、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト（黒鉛）、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、発泡ガラスビーズ、フライアッシュ球、火山ガラス中空体、合成無機中空体、単結晶チタン酸カリ、カーボン繊維、炭素中空球、無煙炭粉末、人造氷晶石（ク
- 10 リオライト）、酸化チタン、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドワマイト、チタン酸カリウム、亜硫酸カルシウム、マイカ、アスベスト、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられる。
- 20 有機充填剤としては、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、フッ素繊維、エポナイト粉末、熱硬化性樹脂中空球、サラン中空球、セラック、木粉、コルク粉末、ポリビニルアルコール繊維、セルロースパウダ、木材パルプなどが挙げられる。
- 25 充填剤は、特に電子部品同士を接着し、かつ電氣的に接合する場合には、導電性を有していてもよい。導電性を有する充填剤として

は、導電性粒子を挙げることができる。より具体的には、導電性粒子として、例えば、①ニッケル、アルミニウム、銀、銅、錫、鉛、金、亜鉛、白金、コバルト、及びこれらの合金（例えば、ハンダ）などの金属粒子、②凝集金属粒子、③熔融金属粒子、④導電性カーボンブラックやカーボン単繊維などの導電性カーボン系粒子、⑤スチレン系、フェノール系、エポキシ系樹脂粒子あるいはこれらの樹脂粒子とハンダなどの複合粒子にNi、Auなどの金属メッキ処理をした金属被覆樹脂粒子、⑥ポリウレタン系樹脂などの柔軟性のある樹脂に金属粒子を分散させて複合化した複合樹脂粒子、及び⑦マイクロカプセル型導電性粒子などが挙げられる。このような導電性粒子を含有する樹脂組成物は、異方導電性を有しており、塗膜またはシートとして使用した場合、接着方向（厚み方向）には電気伝導性を付与することができるが、その直角方向（横方向）は電気絶縁性を持つ。

15

## 6. 電子部品の絶縁材料

本発明の樹脂組成物は、精密電子部品の絶縁材料として好適である。樹脂組成物の絶縁材料としての使用形態は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、回路基板や半導体チップなどの微細凹凸面の接着に用いる場合は、ワニス（液状組成物）やシートの形状で用いるのが好適である。即ち、本発明の樹脂組成物を絶縁材料として使用するには、ワニス（有機溶媒溶液）を基板上に塗布し、乾燥して塗膜を形成する方法、予めシートに成形して使用方法などの形態がある。

### 25 (1) ワニス

本発明のワニスは、脂環式構造含有樹脂組成物を構成する各成分

を有機溶媒中に溶解または分散させて調製される。

有機溶媒としては、各成分を溶解または分散させるものであれば格別な限定はないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；メチルエチルケトン、2-ペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；エーテル類；アルコール類；等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

有機溶媒の使用量は、脂環式構造含有樹脂、軟質重合体、及び必要に応じて含有されるその他の成分を、均一に溶解または分散するに足りる量比であればよいが、固形分濃度が通常1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になる範囲で用いられる。

## (2) シート

本発明のシートは、脂環式構造含有樹脂組成物をシート状に成形することにより得ることができる。

シートの成形方法としては、常法に従えばよく、例えば、上記ワニスを鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等の平滑面に塗布した後、溶媒を乾燥させる方法、あるいは、本発明の樹脂組成物をTダイから溶融押出する方法などがある。

本発明のシートの厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～1000 $\mu$ m、好ましくは5～500 $\mu$ m、より好ましくは10～100 $\mu$ mである。シートの厚みが上記範囲内にあるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされ、好適である。

### (3) 絶縁膜

本発明の樹脂組成物をワニスとして使用する場合には、例えば、ガラスエポキシ基板、セラミック基板、シリコンウエハ基板などの配線が形成された基板上に、スピンコーターやロールコーター等を用いて塗布し、溶媒除去によって絶縁塗膜を形成する。

本発明の樹脂組成物をシートとして使用する場合には、前記基板上に、シートを加熱溶融圧着したり、必要に応じて接着剤を用いて接着することによって絶縁膜を形成する。

本発明の樹脂組成物が絶縁材料として適用される電子部品としては、例えば、有機材料や無機材料の基板上に金属導体の配線や電極などが形成されている配線基板（例えば、多層配線基板、高密度実装基板、フレキシブルプリント基板などのプリント配線板、シリコンウエハ基板、セラミック基板）、中央演算処理装置（CPU）、半導体メモリ（DRAM）などのICチップや、LSIチップなどの半導体素子、ボールグリッドアレイ（BGA）、チップサイズパッケージ（CSP）などの半導体パッケージなどが挙げられる。

### 実施例

以下に、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

(1) ガラス移転温度は、示差走査熱量法（DSC法）により測定した。

(2) 分子量は、特に断りのない限り、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 共重合比率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(4) エポキシ基含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(5) カルボキシ基含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(6) プレッシュャークッカー試験 (PCT) は、 $160^\circ\text{C} \times 20$  時間、4 気圧の条件下で、試料の特性変化を観察することにより行った。この高温下での信頼性試験の結果、試料に変形、クラック等の発生したものを不良と評価し、その不良率を測定した。

(7) ヒートサイクル試験 (TCT) は、 $-55^\circ\text{C}$  (30 min)  $\rightarrow$  室温 (5 min)  $\rightarrow 160^\circ\text{C}$  (30 min)  $\rightarrow$  室温 (5 min) の温度サイクルを 500 回繰り返すことで、使用に温度衝撃を加えて、クラック発生の有無を調べることにより行った。このヒートサイクル試験で、試料に変形、微細クラック等の発生したものは不良と評価されるため、その不良率を測定した。

(8) 耐溶剤クラック性は、基板上に塗膜を形成し、その塗膜上にトルエンの液滴を滴下して、クラックの発生の有無を観察することにより行った。

#### [合成例 1]

窒素で置換した 1 リットルのフラスコに、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0] ドデカ-3-エン (即ち、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン; 以下、ETD と略す) 5 g、トルエン 120 g を加え、重合触媒として、トリイソブチルアルミニウム 0.287 mmol とイソブチルアルコール 0.287 mmol、分子量調整剤として 1-ヘキセン 3.83 mmol を添加した。ここに、六塩化タングステン 0.057 mmol を添加し、 $40^\circ\text{C}$  で 5 分間攪拌した。その後、ETD 45 g と、六塩化タングステン 0.086 mmol を約 30 分間で連続的に系内に滴下し、滴

下終了後、さらに30分間攪拌して開環重合を終了した。

上記で得られた重合反応液を1リットルのオートクレーブに移して、トルエン160gを加え、さらに、ニッケルアセチルアセトナート0.5gとトリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液5.15gとを混合したものを加え、反応器内を水素置換した後、攪拌しながら80℃に昇温した。温度が安定したところで、水素圧力を30kg/cm<sup>2</sup>に昇圧し、反応過程で消費される水素を補充しながら3時間反応させた。次いで、4.2gの水と、活性アルミナ（表面積320cm<sup>2</sup>/g、細孔容量0.8cm<sup>3</sup>/g、平均粒径15μm、水澤化学製、ネオビードD粉末）2.5gを加えて、80℃にて1時間攪拌した後、固形分をろ過して除去した。得られた水素添加反応液を、3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して、水素添加樹脂を回収した。回収した水素添加樹脂を100℃で、1Torr以下の減圧下に48時間乾燥させた。

得られた水素添加樹脂は、水素化率 $\geq 99\%$ 、 $T_g = 138^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 18,500$ 、 $M_w = 31,600$ であった。

#### [合成例2] 変性樹脂(A)の合成

合成例1で得られた水素添加樹脂100重量部に対して、無水マレイン酸18重量部、ジクミルペルオキシド0.05重量部、及びtert-ブチルベンゼン200重量部を混合し、オートクレーブ中にて、135℃で2時間反応を行った。反応後、反応液を多量のイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して、変性樹脂を回収した。回収した変性樹脂を100℃で、1Torr以下の減圧下に48時間乾燥させた。このようにして、無水マレイン酸変性樹脂(A)105重量部を得た。

無水マレイン酸変性樹脂 (A) の物性を測定したところ、 $T_g = 150^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 22,100$ 、 $M_w = 49,500$ であった。無水マレイン酸変性樹脂 (A) 中の無水マレイン酸変性率 (極性基含有率) は、 $^1\text{H-NMR}$  測定にて 26 モル% であった。

5    [合成例 3] 変性樹脂 (B) の合成

合成例 1 で得られた水素添加樹脂 100 重量部に対して、アリルグリシジルエーテル 18 重量部、ジクミルペルオキシド 0.04 重量部、及び *tert*-ブチルベンゼン 200 重量部を混合し、オートクレーブ中にて  $135^\circ\text{C}$ 、2 時間反応を行った。反応後、反応液  
10    を多量のイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して、変性樹脂を回収した。回収した変性樹脂を  $100^\circ\text{C}$  で、1 Torr 以下の減圧下に 48 時間乾燥させた。このようにして、アリルグリシジルエーテル変性樹脂 (B) 101 重量部を得た。

アリルグリシジルエーテル変性樹脂 (B) の物性を測定したところ、 $T_g = 147^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 18,300$ 、 $M_w = 46,100$ であった。アリルグリシジルエーテル変性樹脂 (B) 中のアリルグリシジルエーテル変性率 (極性基含有率) は、 $^1\text{H-NMR}$  測定にて  
15    15 モル% であった。

[合成例 4] 変性樹脂 (C) の合成

20    合成例 1 で得られた水素添加樹脂 100 重量部に対して、無水マレイン酸 3.5 重量部、ジクミルペルオキシド 0.01 重量部、及び *tert*-ブチルベンゼン 200 重量部を混合し、オートクレーブ中にて  $135^\circ\text{C}$ 、2 時間反応を行った。反応後、反応液を多量のイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して、変性樹脂  
25    を回収した。回収した変性樹脂を  $100^\circ\text{C}$  で、1 Torr 以下の減圧下に 48 時間乾燥させた。このようにして、無水マレイン酸変性

樹脂 (C) 100 重量部を得た。

無水マレイン酸変性樹脂 (C) の物性を測定したところ、 $T_g = 139^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 19,200$ 、 $M_w = 38,400$ であった。無水マレイン酸変性樹脂 (C) 中の無水マレイン酸変性率 (極性基含有率) は、 $^1\text{H-NMR}$  測定にて 5 モル% であった。

#### [合成例 5] 変性樹脂 (D) の合成

合成例 1 で得られた水素添加樹脂 100 重量部に対して、無水マレイン酸 40 重量部、ジクミルペルオキシド 0.1 重量部、及び *tert*-ブチルベンゼン 200 重量部を混合し、オートクレーブ中にて、 $135^\circ\text{C}$  で 2 時間反応を行った。反応後、反応液を多量のイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して、変性樹脂を回収した。回収した変性樹脂を  $100^\circ\text{C}$  で、1 Torr 以下の減圧下に 48 時間乾燥させた。このようにして、無水マレイン酸変性樹脂 (D) 115 重量部を得た。

無水マレイン酸変性樹脂 (D) の物性を測定したところ、 $T_g = 158^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 23,400$ 、 $M_w = 53,200$  であった。無水マレイン酸変性樹脂 (A) 中の無水マレイン酸変性率 (極性基含有率) は、 $^1\text{H-NMR}$  測定にて 45 モル% であった。

#### [合成例 6] 変性樹脂 (E) の合成

特開平 3-45612 号公報に記載されている公知の方法によって、ノルボルネン (NB) とエチレンとの付加共重合体 (NB 組成 52 モル%、 $M_n = 68,200$ 、 $M_w = 140,100$ 、 $T_g = 154^\circ\text{C}$ ) を得た。

得られたノルボルネン・エチレン共重合体 30 重量部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン 10 重量部、及びジクミルペルオキシド 2 重量部を *tert*-ブチルベンゼン 130 重量部に溶解し、 $140^\circ\text{C}$  で 6

時間反応を行った。得られた反応液を300重量部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固した反応生成物を100℃で20時間真空乾燥して、エポキシ変性樹脂(E)29重量部を得た。

- 5 エポキシ変性樹脂(E)の物性を測定したところ、 $T_g = 155^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 72,400$ 、 $M_w = 152,300$ であった。エポキシ変性樹脂(E)の無水マレイン酸含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定したところ、重合体の全繰り返し構造単位当たりで0.5モル%であった。

10 [合成例7] 極性基含有樹脂(F)の合成

特開平3-72558号公報に記載されている公知の方法によって、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>3,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エンの開環重合体水素添加物を得た。この開環重合体水素添加物は、重合体の全繰り返し構造単位当たり

- 15 100モル%の極性基を有する極性基含有樹脂である。

該極性基含有樹脂(F)の物性を測定したところ、 $T_g = 168^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 8,900$ 、 $M_w = 24,100$ であった。

[実施例1]

- 合成例2で得られた無水マレイン酸変性樹脂(A)35重量部、  
20 並びに、軟質重合体としてマレイン酸変性スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体水素添加物(マレイン酸変性率=1.3%:以下マレイン化SEBSと呼ぶ)3.5重量部を、キシレン52重量部とシクロヘキサノン13重量部との混合溶媒に溶解し、次いで、硬化剤として $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイ  
25 ソプロピルベンゼンを、3.5重量部になるように添加して、均一に溶解させた。溶液を孔径0.22 $\mu\text{m}$ の多孔性テトラフルオロエ

チレンフィルターを用いて濾過して、均一な溶液を得た。

上記で得られた溶液を、スピンコーターを用いて、配線が形成された 0.6 mm 厚のガラスエポキシ 4 層多層基板上に塗布し、次いで、110℃で20分間、さらに150℃で10分間加熱して、溶媒を乾燥、除去した後、250℃で3時間加熱して、厚み 60 μm の硬化塗膜を形成した。この塗膜の誘電率及び誘電正接は、いずれも良好な低い値を示した。

この基板の塗膜上にトルエン液滴を滴下したところ、クラックの発生はみられなかった。また、塗膜を形成した基板を用いて、PCT 及び TCT による信頼性試験を行ったところ、不良率は、いずれも 0% であった。

#### [実施例 2]

合成例 3 で得られたアリルグリシジルエーテル変性樹脂 (B) 35 重量部とマレイン化 SEBS (極性基含有軟質重合体) 3.5 重量部とを、キシレン 52 重量部とシクロヘキサノン 13 重量部との混合溶媒に溶解し、次いで、硬化剤として  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼンを、3.5 重量部になるように添加して均一に溶解させた。溶液を孔径 0.22 μm の多孔性テトラフルオロエチレンフィルターを用いて濾過して、均一な溶液を得た。

上記で得られた溶液を、スピンコーターを用いて、配線が形成された 0.6 mm 厚のガラスエポキシ 4 層多層基板上に塗布し、次いで、110℃で20分間、さらに150℃で10分間加熱して、溶媒を乾燥、除去した後、250℃で3時間加熱して、厚み 60 μm の硬化塗膜を形成した。この塗膜の誘電率及び誘電正接は、いずれも良好な低い値を示した。

この基板の塗膜上にトルエン液滴を滴下したところ、クラックの発生はみられなかった。また、塗膜を形成した基板を用いて、PCT及びTCTによる信頼性試験を行ったところ、不良率は、いずれも0%であった。

### 5 [実施例3]

合成例4で得られた無水マレイン酸変性樹脂(C)35重量部とマレイン化SEBS(極性基含有軟質重合体)3.5重量部とを、キシレン52重量部とシクロヘキサノン13重量部との混合溶媒に溶解し、次いで、硬化剤として $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼンを、1.0重量部になるように添加して均一に溶解させた。溶液を孔径0.22 $\mu$ mの多孔性テトラフルオロエチレンフィルターを用いて濾過して、均一な溶液を得た。

上記で得られた溶液を、スピンコーターを用いて、配線が形成された0.6mm厚のガラスエポキシ4層多層基板上に塗布し、次いで、110℃で20分間、さらに150℃で10分間加熱して、溶媒を乾燥、除去した後、250℃で3時間加熱して、厚み60 $\mu$ mの硬化塗膜を形成した。この塗膜の誘電率及び誘電正接は、いずれも良好な低い値を示した。

20 この基板の塗膜上にトルエン液滴を滴下したところ、部分的に微細なクラックの発生がみられたが、実用上それほど問題のない程度であった。また、塗膜を形成した基板を用いて、PCT及びTCTによる信頼性試験を行ったところ、部分的に変形や微細なクラックの発生がみられる試料があったが、不良率は、いずれも5%以下であった。

### 25 [実施例4]

合成例 5 で得られた無水マレイン酸変性樹脂 (D) 35 重量部とマレイン化 S E B S (軟質重合体) 5.2 重量部を、キシレン 52 重量部とシクロヘキサノン 21 重量部との混合溶媒に溶解し、次いで、硬化剤として  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼンを、4.1 重量部になるように添加して、均一に溶解させた。溶液を孔径 0.22  $\mu\text{m}$  の多孔性テトラフルオロエチレンフィルターを用いて濾過して、均一な溶液を得た。

上記で得られた溶液を、スピンコーターを用いて、配線が形成された 0.6 mm 厚のガラスエポキシ 4 層多層基板上に塗布し、次いで、110℃で20分間、さらに150℃で10分間加熱して、溶媒を乾燥、除去した後、250℃で3時間加熱して、厚み 63  $\mu\text{m}$  の硬化塗膜を形成した。この塗膜の誘電率及び誘電正接は、いずれも良好な低い値を示した。

この基板の塗膜上にトルエン液滴を滴下したところ、クラックの発生はみられなかった。また、塗膜を形成した基板を用いて、PCT 及び TCT による信頼性試験を行ったところ、不良率は、いずれも 0% であった。

#### [比較例 1]

マレイン化 S E B S を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、ガラスエポキシ基板上に厚み 60  $\mu\text{m}$  の塗膜を形成した。

この基板の塗膜上にトルエン液滴を滴下したところ、多数の微細なクラックが発生した。PCT 及び TCT の各信頼性試験でも、多数の微細なクラックの発生がみられた。

#### [比較例 2]

無水マレイン酸変性樹脂 (A) に代えて合成例 6 で得られたエポキシ変性樹脂 (E) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、該エ

- ポキシ変性樹脂（E）とマレイン化SEBSを、キシレンとシクロヘキサノンとの混合溶媒に溶解させたところ、溶液は二層に相分離した。得られた溶液をガラスエポキシ基板上に塗布したところ、エポキシ変性樹脂（E）とマレイン化SEBSが分離し、エポキシ変性樹脂（E）の塗膜部分に無数のクラックが発生した。

〔比較例3〕

- 無水マレイン酸変性樹脂（A）に代えて合成例7で得られた極性基含有樹脂（F）を用いた以外は、実施例1と同様にして、ガラスエポキシ基板上に厚み60 $\mu$ mの硬化塗膜を形成した。
- 10 この基板の塗膜にトルエン液滴を滴下したところ、無数のクラックが発生した。TCTでも、多数のクラックが発生した。

- 以上の実施例1～4、及び比較例1～3の結果により、軟質重合体を配合しなかった場合（比較例1）や、極性基の含有量が適当な範囲にない場合（比較例2～3）は、耐溶溶剤クラック性、並びにPCT及びTCTにおける耐クラック性が著しく低下する。これに対して、本発明の樹脂組成物は、基板などに対する接着性に優れ、耐溶溶剤クラック性及び耐クラック性にも優れている。特に極性基の含有率が高い樹脂を用いた場合（実施例1、2、4）に
- 20 は、これらの諸特性が顕著に優れている。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、耐熱性、誘電特性、接着性（密着性）などに優れるとともに、耐溶溶剤クラック性、並びにプレッシャークッカー試験及びヒートサイクル試験などの信頼性試験での耐クラック性に優れ、電子部品の絶縁材料として好適な樹脂組成物が提供され
- 25

る。本発明の樹脂組成物は、エレクトロニクス実装技術の分野において、絶縁材料として好適に使用することができる。本発明の樹脂組成物は、例えば、電子部品の回路基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの

5 分野に好適に適用することができる。

## 請求の範囲

1. 極性基を全繰り返し単位当たり 3 ～ 50 モル% の割合で有する脂環式構造含有樹脂 (A) と軟質重合体 (B) とを含有する脂環式構造含有樹脂組成物。
2. 硬化剤 (C) をさらに含有する請求項 1 記載の脂環式構造含有樹脂組成物。
- 10 3. 電子部品の絶縁材料である請求項 1 記載の脂環式構造含有樹脂組成物。
4. 極性基を有する脂環式構造含有樹脂 (A) が、50℃ 以上のガラス転移温度を持つものである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項
- 15 に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。
5. 極性基を有する脂環式構造含有樹脂 (A) が、(1) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂、(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、及び (4) ビニル脂環式炭化水素系重合体
- 20 からなる群より選ばれる脂環式構造含有樹脂に極性基を導入したものである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。
6. 極性基を導入した熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、(i) ノルボルネン系モノマーの開環 (共) 重合体またはその水素添加物、
- 25 (ii) ノルボルネン系モノマーの付加 (共) 重合体またはその水素添

加物、及び(iii) ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体またはその水素添加物からなる群より選ばれる熱可塑性ノルボルネン系樹脂に極性基を導入したものである請求項5記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

5

7. 極性基を導入した熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に極性基含有不飽和化合物をグラフト反応させたグラフト変性物である請求項5記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

10

8. 極性基含有不飽和化合物が、不飽和エポキシ化合物、不飽和カルボン酸化合物、不飽和無水カルボン酸化合物、不飽和エステル化合物、不飽和アルコール化合物、または不飽和シラン化合物である請求項7記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

15

9. 軟質重合体(B)が、30℃以下のガラス転移温度を持つものである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

20

10. 軟質重合体(B)が、(a)オレフィン系重合体、(b)イソブチレン系重合体、(c)ジエン系重合体、(d)環状オレフィン系重合体、(e)オルガノシロキサン系重合体、(f)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸誘導体系重合体、(g)不飽和アルコール誘導体系重合体、(h)エポキシ化合物系重合体、及び(i)天然物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

25

1 1. 軟質重合体 (B) が、(a) オレフィン系重合体、(b) イソブチレン系重合体、及び(c) ジエン系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であって、かつ、重合体の繰り返し単位中に芳香族ビニル系モノマー単位を有するものである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

1 2. 重合体の繰り返し単位中に芳香族ビニル系モノマー単位を有する軟質重合体 (B) が、エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体、イソブチレン・スチレンランダム共重合体、これらのランダム共重合体の水素添加物、ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、イソブレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、またはこれらのブロック共重合体の水素添加物である請求項11記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

15

1 3. 軟質重合体 (B) が、変性反応により極性基を導入したものである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

20 1 4. 極性基を有する軟質重合体 (B) が、重合体の繰り返し単位中に芳香族ビニル系モノマー単位を有する軟質重合体 (B) のマレイン酸変性物である請求項13記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

25 1 5. 極性基を有する脂環式構造含有樹脂 (A) 100重量部に対して、軟質重合体 (B) 1~30重量部を含有する請求項1乃至3

至 3 のいずれか 1 項に記載の脂環式構造含有樹脂組成物。

16. 極性基を有する脂環式構造含有樹脂 (A) 100 重量部  
に対して、硬化剤 (C) 2 ~ 30 重量部を含有し、かつ、該硬化剤  
5 (C) が、熱または光によりラジカルを発生する化合物、あるいは  
熱または光によりイオンを生成する化合物である請求項 2 記載の脂  
環式構造含有樹脂組成物。

17. 極性基を全繰り返し単位当たり 3 ~ 50 モル% の割合で  
10 有する脂環式構造含有樹脂 (A) と軟質重合体 (B) と有機溶媒と  
を含有するワニス。

18. 極性基を全繰り返し単位当たり 3 ~ 50 モル% の割合で  
有する脂環式構造含有樹脂 (A) と軟質重合体 (B) とを含有する  
15 脂環式構造含有樹脂組成物からなるシート。

19. 極性基を全繰り返し単位当たり 3 ~ 50 モル% の割合で  
有する脂環式構造含有樹脂 (A) と軟質重合体 (B) とを含有する  
脂環式構造含有樹脂組成物からなる絶縁膜。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01901

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> C08L65/00, 45/00, 101/00, C08J5/18, C09D201/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> C08L65/00, 45/00, 101/00-101/14, C08J5/18, C09D201/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-100388, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15. 04. 97), Claims ; Par. Nos. [0116] to [0219] (Family: none)	1-19
X	JP, 9-53002, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 February, 1997 (25. 02. 97), Claims ; Par. Nos. [0018] to [0024] (Family: none)	1-19
X	JP, 7-292181, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 7 November, 1995 (07. 11. 95), Claims ; Par. Nos. [0188] to [0218] (Family: none)	1-19
X	JP, 6-179781, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 28 June, 1994 (28. 06. 94), Claims ; Par. Nos. [0124] to [0136] (Family: none)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 July, 1999 (05. 07. 99)		Date of mailing of the international search report 13 July, 1999 (13. 07. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01901

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-100744, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 12 April, 1994 (12. 04. 94), Claims ; Par. Nos. [0138] to [0160] (Family: none)	1-19
X	JP, 5-239284, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 September, 1993 (17. 09. 93), Claims ; Par. Nos. [0127] to [0136] (Family: none)	1-19

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01901

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08L65/00, 45/00, 101/00, C08J5/18, C09D201/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08L65/00, 45/00, 101/00-101/14, C08J5/18, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-100388, A (旭化成工業株式会社) 15. 4月. 1997 (15. 04. 97), 特許請求の範囲、第 [0116] - [0219] 段落 (ファミリーなし)	1-19
X	J P, 9-53002, A (日本合成ゴム株式会社) 25. 2月. 1997 (25. 02. 97), 特許請求の範囲、第 [0018] - [0024] 段落 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 07. 99

国際調査報告の発送日

13.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-292181, A (三井石油化学工業株式会社) 7. 1 1月. 1995 (07. 11. 95), 特許請求の範囲、第 [0188] - [0218] 段落 (ファミリーなし)	1-19
X	J P, 6-179781, A (三井石油化学工業株式会社) 28. 6月. 1994 (28. 06. 94), 特許請求の範囲、第 [0124] - [0136] 段落 (ファミリーなし)	1-19
X	J P, 6-100744, A (三井石油化学工業株式会社) 12. 4月. 1994 (12. 04. 94), 特許請求の範囲、第 [0138] - [0160] 段落 (ファミリーなし)	1-19
X	J P, 5-239284, A (三井石油化学工業株式会社) 17. 9月. 1993 (17. 09. 93), 特許請求の範囲、第 [0127] - [0136] 段落 (ファミリーなし)	1-19